

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



優先権主張出願  
出 国 国 アメリカ合衆国  
出 願 日 1971年10月22日  
出 願 番 号 第 187923 号  
特 許 証 第 44 条第 1 項  
の規定による特許出願  
昭和 51 年 6 月 11 日

特 許 庁 長 官 殿

1. 発明の名称  
銅箔およびその製造方法
2. 特許請求の範囲に記載された発明の要旨
2. 発 明 者  
住 所 アメリカ合衆国 08010 ニュージャージー州  
ユフジウオーター パーク フェニクス  
アパートメント  
氏 名 アーthur エム ワルスキー  
3. 特許出願人  
住 所 アメリカ合衆国 08505 ニュージャージー州  
ボーリントン ニムボイロード 23  
代 表 者 イエーラ インダストリーズ インコーポレーション  
チカゴ イリノイ州  
代 表 者 チカゴ イリノイ州  
チカゴ インダストリーズ インコーポレーション  
チカゴ インダストリーズ インコーポレーション

明 細 書

1. 発明の名称  
銅箔およびその製造方法
2. 特許請求の範囲
- (1) 面上に2つの電着重畳層を有する銅箔において、ヒ素を含有する該銅箔表に最も近接した銅層およびその上の層が上記の表面に最も近接した層の形態と実質的に等しいメッキ銅層であると共に、上記の表面に最も近い層の粉状移行特性を減少するに役立つ閉着層であることを特徴とする銅箔。
- (2) 銅箔の表面上に電気化学的処理を施すことにより該銅箔の接着強度を改善せしめる方法において、該表面に2段階の電気化学的処理を行い、該処理の第1段階は、上記の表面に原料銅箔の接着強度を増大せしめる第1の銅層を電解的に電着せしめるような条件の下にヒ素および銅を含む電解液の作用を受けしめることとなり、該処理の第2段階は該表面に上記の第1の層の

## ⑨ 日本国特許庁 公開特許公報

⑪特開昭 52-17336  
⑬公開日 昭52.(1977) 2. 9  
⑭特願昭 51-67806  
⑮出願日 昭47.(1972) 10. 9  
審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

7602 42  
5374 57  
7166 37

⑫日本分類

12 A231.7  
59 G401  
259D124.1

⑬Int. Cl.<sup>2</sup>

C25D 3/38  
C25D 5/10  
C25D 7/06  
B32B 15/00  
H05K 1/00

粉状移行特性を減少せしめるために第1層の外形と実質的に等しい第2のメッキ銅層を電解的に電着せしめるような条件の下に銅を含む電解液の作用を受けしめることからなることを特徴とする方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は銅箔の処理を行なう為の改良された処理操作に関する。

従来、電子のプリント回路の製作において、金属箔を基材、一般に合成ポリマーへ接着し、このような合成構造を酸腐蝕して所要の回路を形成させている。このような接着性箔はしばしば回路要素の機械的な支持材料としての役目を果たすと共に導体通路としての役目を成す為、過去においてそのような箔を処理して、箔を取り付けるべき基材に対する接着強度を増加せしめるという努力がなされてきた。このような努力の結果として、樹枝状の銅メッキ層を作る事によつて箔の1つの面にある表面の表面積を増加せしめて、プラスチックの基材への接着時において強い接着強度が得

られるような処理が開発されてきた。

一定の処理において接合強さを最大の強さに増加するためには、銅箔の上に析出する銅の量を増加させるということは通常行なわれていない。すなわちこのような増加を行なう事によつて接合強さは促進されるが、それは同時に重要な粉末の形成並びに酸化物を形成する問題をおこす。このような問題は箔における銅のメッキ層の厚さを減少させることによつて避ける事が出来るが、このような減少を行なう事は接合強さにおいて好ましくない損失が生じる。

更に詳しく述べれば、所望のプリント回路を作るために酸腐蝕した後で、炭出したプラスチック基板の表面上に固体の残留物を粉状に残す傾向がある。この残留物は業界では積層汚点又は変色として知られており非常に好ましくないものである。以下本発明細書に於てはこの汚点または変色を生ずる性質を粉状または酸化物移行特性と称する。

本発明の実施の態様は銅箔を2つの段階で処理する、2段階の電気化学的銅処理方法に関するも

のである。

本発明の1つの目的は、箔に対して優れた接合強さを与えて電子プリント回路に特に適するような新規な方法と製品を提供することである。

これらならびに他の目的および利点については次に述べる説明ならびに特許請求範囲に関連して明らかとなる処である。

本発明の実施の態様に従えば、銅箔に2段階の処理を施す。第1の処理段階においては、支持用の基材に接合されるべき箔の表面に対して、原料の箔の接合強さを積層のインチ(25.4mm)幅当り約5~6 1/2ポンド(2.27~2.9kg)から積層のインチ(25.4mm)幅当り約9 1/2~10ポンド(4.3~4.5kg)に増加する如き、銅とヒ素を含む電気メッキ層を被覆するように条件が選ばれている。接合強さは次の如く測定される。従来の方法により、エポキシ樹脂を含ませたガラス繊維支持材に対して箔を接合する。エポキシ樹脂はその、B\*段階において使用され、約500psi(3.5kg/cm<sup>2</sup>)の圧力のもとで約330~340°F(165~171°C)において箔

の処理した表面に接触させて硬化させる。積層の最終的厚さは1インチ(25.4mm)の1/6であり、そして箔はこの全体の厚さの内約0.0015インチ(0.038mm)にあたる。このようにして作った積層を次に1/2インチ(12.7mm)の幅の帯に切り、そして次のような方法で接合強さ試験を行なう。積層に直角な方向に1分間当り2インチ(50.8mm)の速さでガラスクロス支持材から銅を剥がす。支持材から銅を剥がすに必要な力は圧力ゲージにおいて読まれ、そしてポンドで測定される。この読みを積層の幅1インチ(25.4mm)当りの剥離強さに直すために2倍する。積層のインチ(25.4mm)幅当り10ポンド(4.5kg)の接合強さは非常に良好なものであるとして考えられる。接合強さの12ポンド(5.4kg)/インチ(25.4mm)以上のものは例外であると考えられている。この第1の処理段階から得られる銅のメッキ層は箔の表面を粗くするが、プリント回路に使用される処理された箔としては構造的に欠けるところがある。箔の構造特性を改善するためには、第1の処理段階によつて作られた第1の

メッキ層の上に「結合性」即ち「メッキ形の」銅のメッキ層を形成させるための第2の処理段階が使用される。この第2のメッキ層は第1の処理(得られた接合強さは幅1インチ(25.4mm)当り9~10ポンド程度である)から得られた接合強さに実質的に影響するものではなく、一方そのようにしなければ箔が第1の処理段階の結果として硬くであろうような不利な粉状移行特性が減少するか、またはなくなる。

下記に示すA表は本発明の方法を実施するために使用される概略の望ましい条件範囲を示すものである(好ましい範囲は括弧で示す)。

第 A 表

| 状 態                           | 第1の処理<br>段 階         | 第2の処理<br>段 階         |
|-------------------------------|----------------------|----------------------|
| 陰極電流密度(A/929cm <sup>2</sup> ) | 100~300<br>(150~300) | 100~300<br>(150~250) |
| 温 度(°F)                       | 60~120<br>(70~100)   | 90~60<br>(100~140)   |
| (°C)                          | 16~49<br>(21~38)     | 32~71<br>(38~60)     |
| 銅 濃 度<br>(g/L, Cuとして計算)       | 10~40<br>(20~30)     | 40~120<br>(60~80)    |

|   |                    |                    |
|---|--------------------|--------------------|
| 酸 濃 度<br>( $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$ として計算) | 30~100<br>(50~100) | 30~100<br>(50~100) |
| ヒ素濃度<br>( $\frac{1}{2} \text{As}$ として計算)              | 0.03~5<br>(0.3~15) | —                  |
| 循 環<br>(毎分当りの全再循環全<br>電の分数として)                        | 0~1/10             | 0~1/10             |
| 時 間 (秒)   | 5~30<br>(10~14)    | 5~30<br>(8~12)     |
| 陰 極   | 銅 箔                | 銅 箔                |
| 陽 極   | 好ましくは<br>不溶解箔      | 好ましくは<br>不溶解箔      |

当業者において明らかな如く、上述の範囲の1つにおいて使用されている特定の条件は前述の範囲の他の範囲の中で使用されている条件によつて影響されるものである。例をあげて説明すれば、銅の濃度が高ければ低い程温度は低くなり、また陰極電流密度はより高くなる。

電解液の循環の度合は電解液の組成と温度を均一に保つために十分なものである。

2つの処理から得られる電気メッキ層は次に示す厚さの範囲の中に入る。

続作業を行なうには適しない。

銅箔の表面に対して電気メッキ層をそれぞれ被覆するため使用される特定の装置は本発明の範囲を形成するものではない。しかし、このような層は銅箔を板状陽極に接近せしめてS字状に電解液中を通過させて得ることができ、また、銅箔と導通ローラとの間において適当な接触を与えることにより、銅箔を回路の中の陰極とすることもできる。銅箔をそのような装置の中を通過させて、被覆されるべき箔の表面が陽極の活性面に対面するようにすることによつて、そのような表面の上に被覆されるべき金属が電解液の中から電気メッキ的に析出する。容易に理解される如く、使用される装置としては2つの別々の処理タンクを使用する事が好ましい。

前述の如く、優れた接着強さを有する銅箔をつくるための新規な方法を提供するばかりでなく、それによつて作られる銅箔を提供すると共に、適当な基材へ接着された前述の銅箔から構成される積層を提供することも本発明の意図するところで

特開昭52-11000(3)  
表

|           |  |
|-----------|--|
| 第 1 の処理段階 | 厚さ(銅箔の $\frac{1}{100}$ )<br>4~12<br>(好ましくは6) |
| 第 2 の処理段階 | 4~12<br>(好ましくは6)                             |

ここに興味ある事は、最初の処理における電気メッキ銅箔にヒ素が含まれているが、析出した層は溶液中のヒ素の量に比べて少ないということである。この事は、銅の濃度が最初の前処理段階における如き濃度である場合にはヒ素が共析しにくいという事によつて説明する事ができる。

本発明の方法は一連の作業としてそれぞれ別々の処理タンクにおいて行なう事が好ましい。つまり、銅箔を第1のタンクを通過させ続いて第2のタンクを通過させる。これとは別に(好ましくはないが)、2つの処理を1つのタンクで行ない、タンクを処理と処理との間で、中の液体を抜き取つても行なう事ができるが、このようなことは連

ある。明らかな如く、このような積層において使用される特定の基材は積層の使用目的ならびにそのような積層が使用される使用条件によつて変る。プリント回路を形成するために使用される積層に適した特定の適当な基材としては、前述の如きエポキシ樹脂を含ませたガラス繊維の支持材、エポキシを含ませた紙、フェノール樹脂を含ませた紙等がある。テフロンを含ませたガラス繊維(テフロンとはポリテトラフルオロエチレンの商標である)、Kel-Fを含ませたガラス繊維(Kel-Fとはある共重合体およびトリフルオロクロロエチレンのポリマーを含むある弗化炭素製品に対する商標である)等のような可撓性および非可撓性の支持材も共に使用することができる。"Kapton"および"Hi-Film"として知られているようなポリイミドを含むその他の可撓性の支持材も使用することができる。(これらのものはdupont によつて製作されており、また芳香族のジアミンと無水ピロメリット酸とを縮合せしめて作られたトリイミド樹脂である。)

処理された銅箔を基材に接合させるために使用される接合剤はこのように特定の用途に従来使用されているものであり、"EPI" (テトラフルオロエチレンとテフロンに似た性質を有するヘキサフルオロプロピレンの共重合体の形式を成す弗化エチレンプロピレン樹脂) はテフロンおよび Kodel に対して特に適当なものであり、そして従来のエポキシ樹脂もその他の材料に対して使用可能なものである。銅箔を基材へ接合させる方法は従来形式のものであつて、従つて本発明の一部を形成するものではない。このような代表的な接合の詳細については Watterbury に対して与えられた米国特許 3,328,275 において述べられている。

次に示す例は本発明の範囲内にある好ましい操作について説明するものである。

#### 例 1

この例においては、前述の一段形式の電解セルの中で銅の銅が箔の上に形成されている。箔は連続的に夫々の 2 つのタンクを通して通過する。

水溶性の電解液を含み、かつ次のような条件に

|   |      |
|---|------|
| 陰極電流密度 ( $A/929\text{ cm}^2$ )                      | 200  |
| 温度 ( $^{\circ}\text{F}$ )                           | 120  |
| ( $^{\circ}\text{C}$ )                              | 49   |
| 銅濃度 ( $\text{g/L}$ , $\text{Cu}$ として計算)             | 70   |
| 酸濃度 ( $\text{g/L}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ として計算) | 60   |
| 循環 (毎分当りの全循環量を分母として)                                | 3/50 |
| 時間 (秒)  | 12   |
| 陰極  | 銅箔   |
| 陽極  | 不溶解鉛 |

このように処理された銅箔は約 9-10 ポンド (454g) / インチ (25.4mm) の接合強さを有する。

本発明の処理方法において使用された銅箔は好ましくは電解的に形成されるべきであるが、ロール形式を使用して形成させてもよい。第 1 の処理段階および最終処理段階において使用されるヒ素は、電解液に対してヒ酸またはヒ素酸化合物を加える時の如くその正の 5 価の形で使用する事が好ましいが、ヒ素の酸溶解化合物であれば如何なるものも目的的使用する事ができる。ヒ素の代りに、

特開昭 52-17356(4)

ある第 1 の処理タンクにおいて、28.4g の銅箔の巻きの上に銅の層をメッキする。

|   |      |
|---|------|
| 陰極電流密度 ( $A/929\text{ cm}^2$ )                      | 160  |
| 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )                           | 24   |
| 銅濃度 ( $\text{g/L}$ , $\text{Cu}$ として計算)             | 30   |
| 酸濃度 ( $\text{g/L}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ として計算) | 60   |
| ヒ素濃度 (ヒ酸から得られたもの、 $\text{As}$ の $\text{g/L}$ として計算) | 125  |
| 循環 (全再循環量の分数として)                                    | 3/50 |
| 時間 (秒)  | 12   |
| 陰極  | 銅箔   |
| 陽極  | 不溶解鉛 |

このように処理された銅箔はその表面の 1 つの上に粉末状の銅のメッキ析出物を有する。

次にこの箔を、水溶性の電解液を含む第 2 の処理タンクの中において処理して前に被覆させた粒状の銅屑の上にメッキ即ち接合性の銅層を電気メッキ的に析出させる。このメッキ即ち接合処理は次のような条件を利用して行なわれる。

他の添加物も使用する事が可能である。これらの代用的添加物としては、アンチモニ、ビスマス、セレンウムおよびテルリウムに好ましい。

本発明は、第 1 と第 2 の前処理段階を箔に対して施す完全な処理方法として他の実施例にも適用する事が可能である。このような 2 段階の処理は接着力を著しく増加させるばかりでなく密度の高い電気メッキ層を提供する。

本発明はその製品即ち本質的な特性から逸脱しない範囲において他の特定の形式においても実施する事が可能である。本発明の実施例は従つて説明目的のために使用されたものであつて限定的なものではなく、本発明の範囲は前述の説明により限定されるものでなく、特許請求範囲において限定されるものであり、また特許請求の範囲と同じ意味ならびにその範囲内に入るあらゆる変更はその中に含まれるものと解釈されるべきである。

特許出願人 イエーツ インダストリーズ  
インコーポレーション

代理人 若林 忠

4. 代理人

住 所 東京都港区赤坂7丁目1番46号  
ブルービル7階  
氏 名 弁理士(7021) 若 林 忠  
電 話 (585) 7882

5. 添付書類の目録

- (1) 願 書 附 本 / 通
- (2) 明 細 書 / 通
- (3) 委任状及訳文

(変更を要しないため原出願に添付のものを採用する)

(4) 優先権証明書及同訳文

(変更を要しないため原出願に添付のものを採用する)

6. 上記以外の発明者

住 所 アメリカ合衆国08010 ニュージャージー州  
エンジウオーター パーク ウォレン ストリート  
276  
氏 氏 名 チャールズ ビー イエーン